

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-39714

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 33/113  
// C 03 C 17/23  
C 08 J 7/06  
C 23 C 11/00  
C 23 F 17/00  
C 30 B 33/00

識別記号

庁内整理番号  
7310-4G  
8017-4G  
7446-4F  
8218-4K  
7511-4K  
7417-4G

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月5日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 珪素酸化物被覆形成法

⑮ 特 願 昭57-149997

⑯ 出 願 昭57(1982)8月31日

⑰ 発 明 者 杉山岩吉  
習志野市袖ヶ浦2-7-1-20  
5

⑱ 発 明 者 遠藤清司

千葉県印旛郡本埜村中根43-1

⑲ 発 明 者 高岡幸久

茨城県稲敷郡牛久町柏田3612

⑳ 出 願 人 松本製薬工業株式会社

市川市南八幡5丁目13番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 猪股清 外2名

明 細 書

1. 発明の名称 珪素酸化物被覆形成法

2. 特許請求の範囲

1. 分子中に Si-NCO 結合を含むシランイソシアネート化合物で基体表面を処理することからなる珪素酸化物被覆形成法。

2. シランイソシアネート化合物が分子中に Si に直結する NCO 基を少なくとも 2 個含有する化合物を含むものである特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 分子中に Si-NCO 結合を含むシランイソシアネート化合物と、この化合物と反応して Si-O-M 結合 (M は金属又は非金属元素) を形成し得る多価金属化合物又はヘテロ元素化合物を併用して基体表面を処理することからなる特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は珪素酸化物被覆形成法、特に常温付近の低温で任意に有機基を増減出来る基体表面の珪素酸化物被覆形成法である。

電子部品用絶縁膜、プラスチックやガラスの表面安定化、金属メッキ、薄膜表面の保護や積層板、液晶セル面配向膜の表面処理等の目的で基板上に高純度な珪素酸化物被覆を形成して使用する事は広く知られている。

これらの被覆形成は  $\text{SiO}_2$  のスパッタ、真空蒸着やシランの CVD 法或は基体が珪素の場合には熱酸化法での処理が行われている。更に最近は取扱いが簡単で大面積処理に適するものとしてゾル／ゲル法として分類される溶液法が注目されて来ている。この溶液法は他の方法の如く特別な処理装置を用いる事なく安全に広表面の処理が出来る利点があり、この為の処理剤としてはハロゲン化シランやアルキルシリケートを加水分解するか又はアルコール-酸水溶液を加えて成る珪素化合物の結合基の一部又は全てが加水分解されたゾル／ゲ

BEST AVAILABLE COPY

ルを用いるものであり特公昭52- 16488、特公昭52- 20825、特開昭55- 34276、特開昭57- 74370、特開昭57- 105463、特開昭57- 100940~44にその諸例が開示されている。

しかしこれらのゾル／ゲル法の場合も被膜形成は通常200~600℃の高温で焼成処理しないと酸化物膜が形成されないので作業の連続性に欠け適用材質にも制限が生じる為室温又は連続処理が可能な低温域で珪素酸化物被膜処理をする方法の開発が要請されていた。そこで室温付近の低温で珪素酸化物被膜を形成する方法について研究した結果分子中にSi-NCO結合を含むシランイソシアネートで基体を処理する方法が有効である事を認め本発明に至った。

かくて本発明は分子中にSi-NCO結合を有するシランイソシアネート化合物で各種材質の基体表面を処理することからなる珪素酸化物被膜形成法を提供するものである。

本発明では、かかるシランイソシアネート化合物とこの化合物と反応してSi-O-M結合(Mは

族の炭化水素基であり希望する物性などに応じてこのような有機基を任意に選択、増減してこれらを導入した珪素酸化物被膜を形成することができる。又上記式中 $n=1\sim3$ の化合物中主として $n=1\sim2$ の化合物が本発明で用いられるが、 $n=3$ の化合物の場合は基体表面をアルキルシリル化処理する効果がある。

これらの珪素化合物でプラスチック、ガラス、金属その他の各種材質の基体表面を処理するに当っては、いわゆる流延法、スピンナー法、スプレー法、パーコート法、蒸着法、CVD法等各種の方法が用いられる。これらの方法で基体表面を処理して前記珪素化合物を塗布、噴霧などするときは、上記のように分子中にSi-NCO結合を有する化合物中のSiに直結したNCO基は、特別な触媒を用いることなく空気中の水分や基体表面の水分或はOH基等と容易に室温で反応してシロキサン結合を形成するので、単にかかるシランイソシアネートを含む化合物で常態雰囲気下に基体表面を処理するだけで硬化して容易に基体表面に珪素酸化物

金属又は非金属元素)を形成し得る多価金属化合物又はヘテロ元素化合物を併用して基体表面を処理することによつて珪素酸化物被膜を形成することもできる。本発明では主として前記シランイソシアネート化合物として分子中にSiに直結するNCO基を少なくとも2個含有する化合物が用いられる。

本発明について更に詳細に説明すれば、ここで用いられるシランイソシアネート化合物としては式 $Si(NCO)_4$ 、 $R_nSi(NCO)_{4-n}$ 、 $(RO)_nSi(NCO)_{4-n}$ (式中Rは置換基を有するか又は有しない炭化水素基、 $n=1, 2$ 又は3)の化合物、又はこれらの化合物の縮合物があげられる。又無水珪酸やポリシロキサン化合物と上記式の化合物と縮合したSiに直結したNCO基を2個以上含む化合物も同様に本発明に用いることができる。このような珪素化合物は単独でまたは2種以上混合して用いることができる。上記式中Rはメチル、エチル、ビニル、フェニルその他の置換されない又は置換された飽和又は不飽和の脂肪族又は芳香

被膜を形成することができるのである。

このシランイソシアネート化合物は必要により他の化合物を併用することができる。たとえばNCO基と反応する活性水素を有しない化合物を溶剤として併用することができる。溶剤として用いることのできる化合物としては例えばn-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、塩化メチレン、トリクロルエチレン(トリクレン)、フッ化炭化水素(フレオン)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ニトロベンゼン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等を挙げることができる。

又処理に際して密着性やアルカリ移行防止やその他の機能を与えるために、処理時にシランイソシアネート化合物中のSiと反応してSi-O-M結合(Mは下記の如き金属又は非金属元素)を形成しうる多価金属化合物又はヘテロ元素化合物を併用することもできる。この目的に使用することができる化合物としては上記MとしてMg、Ca、Zn、B、Al、Sn、Ti、Zr、Sb、In、V、Ta、

As、P、Fe、Co、Ni、Cr等の金属又は非金属元素を含む化合物があげられる。而してこれらの化合物はアルコキシド、キレート、アシレート、水酸化物等種々の化合物で使用できるが、非水系でシランイソシアネート化合物又はこれと前記の如き溶剤とからなる溶液に溶解できるものでなければならない。

本発明の方法は上述のように常態室温の雰囲気下で処理して良好な珪素酸化物被膜が形成されるが必要により加温して処理することもできること勿論でありこれによるときは被膜の安定化を促進することができて好ましい。

かくして本発明の方法によれば室温又はその付近の低温で湿気硬化法により基体の珪素酸化物被膜が形成できるが、又希望する物性に応じて有機基を任意に導入した珪素酸化物被膜が形成できるので工業上有用である。

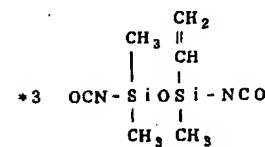
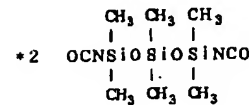
以下に本発明の実施例を示す。例中部は重量部を示す。

## 実施例 1 - 6

硬質スライドガラスを洗剤及びアルコールで充分に洗浄して試片とした。この試片を10cm/minの速度の浸漬上げ法で下記各例の化合物を処理し65%RH25℃の雰囲気中で硬化させ形成させた被膜の物性を測定した。

実施例	化 合 物	硬化時間	外 観	煮沸テスト*
1	Si(NCO) <sub>4</sub> 50 CH <sub>3</sub> Si(NCO) <sub>3</sub> 50	16分	無色透明	8時間
2	CH <sub>2</sub> =CHSi(NCO) <sub>3</sub> 50 Si(NCO) <sub>4</sub> 10 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(NCO) <sub>2</sub> 40	17分	"	13時間
3	(CH <sub>3</sub> O)Si(NCO) <sub>3</sub> 90 (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(NCO) <sub>2</sub> 10	18分	"	13時間
4	(CH <sub>3</sub> O)Si(NCO) <sub>3</sub> 80 CH <sub>2</sub> =CHSi(NCO) <sub>3</sub> 18 TAA-100* <sup>1</sup> 2	10分	"	15時間
5	縮合物(1)* <sup>2</sup> 30 (CH <sub>3</sub> )Si(NCO) <sub>3</sub> 40 Si(NCO) <sub>4</sub> 27 B(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> 3	10分	"	25時間
6	縮合物(2)* <sup>3</sup> 30 Si(NCO) <sub>4</sub> 15 (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(NCO) 5 TAA-100 3 酢酸エチル 47	15分	"	20時間

\*1 ジイソプロポキシビスアセチルアセトナトテタネート



\*4 5%食塩水で煮沸し外観上の変化が現われるまでの時間

## 実施例 7

液中ガス導入管と気化ガス導出管を設けた密閉ガラスフラスコに  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  を入れ充分に乾燥した  $\text{N}_2$  ガスを通しつつフラスコ温度を  $80^\circ\text{C}$  に昇温させた。この状態で導出管から出る  $\text{Si}(\text{NCO})_4$  気化物を含む  $\text{N}_2$  ガスを各種基体表面に吹き付けて処理し 65% RH、 $25^\circ\text{C}$  の雰囲気中で硬化させた。得られた被覆は良好な物性を示した。

基 体	外 観	硬化時間	煮沸テスト (時間)
スライドガラス	無色透明	8 分	15
光沢クロムメッキ面	"	"	18
銅	"	"	12
ポリエステルフィルム	"	9 分	10
ポリ塩化ビニルフィルム	"	"	10

## 実施例 8

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{NCO})_3$  10 部、 $\text{Si}(\text{NCO})_4$  90 部の混合物をシリコン単結晶板に 2000 rpm でスピナー塗布して  $25^\circ\text{C}$  65% RH で 20 分間放置後赤外線ランプ

で  $160^\circ\text{C}$  に 5 分間加熱して均一膜を得た。

この処理膜の表面抵抗  $10^{15} \Omega/\text{cm}^2$  であり煮沸テストは 25 時間であつた。

出願人代理人 猪 股 清